

Spektroskopia ramanowska grafenu

Kacper Grodecki^{1,2}

¹ Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa;
e-mail: kacper.grodecki@itme.edu.pl

² Uniwersytet Warszawski, Wydział Fizyki
ul. Hoża 69, 00-681 Warszawa

Streszczenie: Grafen jest obecnie materiałem niezwykle popularnym zarówno w środowisku naukowym, jak i w mediach. Jego unikatowe właściwości pozwalają myśleć o nim jako o następcy krzemu w elektronice. Polska ma swój wkład w badaniach tego materiału, między innymi poprzez opracowanie nowatorskiej techniki wzrostu grafenu na SiC- polegającej na osadzaniu warstw węglowych z propanu. Spektroskopia ramanowska jest uznaną i nieniszczącą techniką badań struktur węglowych, w tym grafenu. W sierpniu 2012 r. w ITME został zakupiony spektrometr ramanowski optymalizowany do badań grafenu. W artykule zostaną przedstawione podstawy spektroskopii ramanowskiej i omówione pokrótce podstawowe techniki wytwarzania grafenu. Główny nacisk został położony na przedstawienie możliwości badawczych przy użyciu spektroskopii ramanowskiej

Słowa kluczowe: grafen, spektroskopia Ramanowska

Raman spectroscopy of graphene

Abstract: Graphene is a material that has recently become very popular with both the representatives of the scientific world and the media. The unique properties of graphene make it a successor to silicon in a new generation of electronics. Poland has contributed to the study of this material, among others by developing an innovative technique of graphene growth on SiC layers by chemical vapor deposition. Raman spectroscopy is a fast and non-destructive technique to analyze and characterize graphene. In August 2012 a new Raman spectrometer dedicated to the study of graphene was bought. In this article the basics of Raman spectroscopy and the graphene production technique are presented. However, the main goal is to show the capabilities and basic techniques of Raman spectroscopy in relation to graphene characterization and analysis.

Key words: graphene, Raman spectroscopy

1. Metody hodowania grafenu

Grafen to dwuwymiarowa struktura węglowa, w której atomy tworzą sieć heksagonalną przypominającą kształtem plaster miodu [1]. Dzięki liniowej zależności dyspersyjnej pasm elektronowych w okolicy punktu K, K' strefy Brillouin'a nośniki ładunku w grafenie mają bardzo wysoką ruchliwość, czego konsekwencją jest niska oporność właściwa tego materiału. Dzięki tym parametrom grafen jest uważany za następcę krzemu w elektronice. Niestety zastosowanie grafenu do konstrukcji tranzystorów polowych (czyli w konsekwencji układów cyfrowych) jest bardzo trudne ze względu na zerową przerwę energetyczną w punktach K, K' [2]. Aktualnie na świecie podejmowane są wysiłki aby pokonać tę przeszkodę otwierając przerwę energetyczną w grafenie. Próbuje się tego dokonać poprzez modyfikacje grafenu przy użyciu metod fizycznych i chemicznych [3]. Jedną z takich metod jest tworzenie bardzo wąskich (szerokość do 20 nm) struktur z grafenu [4]. W tak uzyskanych nanowstążkach węglowych pojawia się przerwa energetyczna. Dzięki tej metodzie udało się wyprodukować tranzystory o bardzo dobrych parametrach i częstotliwości pracy do 300 GHz [4].

Dzięki silnym wiązaniom kowalencyjnym, grafen

jest materiałem wytrzymałym i elastycznym- trudno go rozciągnąć, a łatwo zgiąć. Z tego względu jest on bardzo dobrym kandydatem do zastosowania w różnych kompozytach używanych na przykład w przemyśle lotniczym.

Kolejną zaletą grafenu jest duża przezroczystość- jedna warstwa grafenu pochłania ~ 2,3% padającego na nią promieniowania [5]. W połączeniu z wysokim przewodnictwem elektrycznym oraz wytrzymałością mechaniczną stwarza to możliwości do zastosowania grafenu w produkcji ekranów dotykowych. Do tego typu zastosowań używa się technologii hodowania grafenu na miedzi z fazy gazowej i przekładania na przezroczyste i elastyczne podłoża. Warstwy węglowe otrzymane tą metodą są jednak niejednorodne i trudno byłoby je zastosować do produkcji tranzystorów, niemniej znakomicie nadają się do wytwarzania ekranów dotykowych [6].

W Polsce dominującym ośrodkiem produkcji grafenu oraz chemicznie modyfikowanego grafitu jest Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych (ITME). Pierwszą zastosowaną metodą hodowania grafenu był wzrost warstw węglowych przez wygrzewanie węgla krzemu (SiC) w temperaturach ~ 1600°C. W wyniku sublimacji krzemu na powierzchni SiC powstaje warstwa węglowa. Kolejna metoda, będąca ważnym osiągnięciem ITME, po-

lega na osadzeniu węgla z fazy gazowej (*Chemical Vapor Deposition* CVD) na powierzchni SiC z propanu. Proces ten odbywa się w wysokiej temperaturze (~ 1600 °C). Kluczowe jest tu więc zatrzymanie procesu sublimacji krzemu poprzez zastosowanie odpowiedniego przepływu argonu w reaktorze [7]. Proces osadzania warstw węglowych z fazy gazowej można prowadzić również na metalach. W ITME hodowany jest w ten sposób grafen na miedzi. Odbywa się to w temperaturach bliskich 1000 °C przez osadzanie węgla z propanu. Tak powstała warstwa grafenu jest następnie przenoszona na niemetaliczne podłoże, na przykład krzem lub tworzywa sztuczne.

Oprócz grafenu w ITME wytwarzany jest zredukowany tlenek grafenu. Wstępnym etapem w tej metodzie jest interkalacja grafitu przy użyciu kwasów [8 - 9]. Kolejnym krokiem jest podgrzewanie próbki, co powoduje gwałtowne parowanie kwasów i rozluźnienie warstw węglowych w graficie. Następnie materiał jest utleniany w celu dalszego osłabienia wiązań między płatomi węglowymi. Tak otrzymany materiał jest poddawany działaniom ultradźwięków, które rozdzielają jego warstwy dając jako produkt tlenek grafenu. Końcowym etapem jest redukcja tlenowych grup funkcyjnych i powstanie zredukowanego tlenku grafenu (rGO).

Inna metoda, tzw. bezpośrednia polega na eksfoliacji grafitu w rozpuszczalnikach organicznych i roztworach z dodatkiem związków powierzchniowo czynnych [10]. Proces ten jest wspomagany ultradźwiękami. Tak otrzymane struktury nie mają w sobie grup tlenowych, jednak ich grubość odpowiada kilkunastu, a częściej nawet kilkudziesięciu warstwom węgla.

2. Spektroskopia ramanowska grafenu

2.1. Zarys teorii spektroskopii ramanowskiej

Efekt związany z nieelastycznym rozpraszaniem światła, zwany później efektem Ramana, został odkryty przez Sir Chandrasekhara Venkata Ramana w 1928 roku, za co został on w 1930 został uhonorowany nagrodą Nobla. Szczegółowy opis efektu Ramana i spektroskopii ramanowskiej można znaleźć w pracach [11].

Dla zilustrowania efektu Ramana rozważano oddziaływanie światła z materią korzystając z klasycznej teorii ruchu falowego. Amplitudę pola elektrycznego, indukowanego przez padającą falę światła o częstotliwości ν_0 , można zapisać jako [11]:

$$E(t) = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t). \quad (1)$$

Pole to wytwarza w ośrodku polarnym moment dipolowy:

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t), \quad (2)$$

gdzie α jest współczynnikiem zwanym polaryzowalnością.

Każde ciało znajdujące się w temperaturze wyższej od zera bezwzględnej ma określone drgania własne (fonony). Dla jednego modu zależność od czasu drgań o częstotliwości ν_m można zapisać jako:

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_m t), \quad (3)$$

gdzie q_0 to amplituda drgań.

Dla małych amplitud drgań (q_0) współczynnik polaryzowalności można wyrazić jako:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) q + \dots, \quad (4)$$

gdzie α_0 oznacza człon zerowego rzędu w rozwinięciu Tylora.

Podstawiając równanie drgań własnych (q) z równania 3 do równania 4, po czym polaryzowalność (α) z równania 4 do równania 2:

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) q_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu_m t). \quad (5)$$

Korzystając z tożsamości trygonometrycznej $\cos(a)\cos(b) = 1/2[\cos(a+b) + \cos(a-b)]$ ostatecznie otrzymano:

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) q_0 E_0 [\cos\{2\pi(\nu_0 + \nu_m)t\} + \cos\{2\pi(\nu_0 - \nu_m)t\}].$$

Pierwszy człon powyższego równania reprezentuje drgania oscylujące zgodnie z częstotliwością światła pobudzającego (pasmo Rayleigha), drugi człon reprezentuje tak zwane pasmo anty-Stokes'a (energia fotonu wiązki laserowej powiększona o energię fononu), a trzeci człon pasmo, tak zwane pasmo Stokes'a (energia fotonu wiązki laserowej pomniejszona o energię fononu). W praktyce modów tych jest znacznie więcej, więc otrzymuje się tzw. widmo ramanowskie.

Najczęściej spotykaną geometrią układu pomiarowego, w której mierzy się efekt Ramana, jest model „wstecznego odbicia”. W tej konfiguracji światło rozproszone jest zbierane przez obiektyw pod kątem 180° względem światła padającego. W wiązce rozproszonej znaczna większość światła stanowi pasmo Rayleigh'a (o tej samej częstotliwości co światła pobudzającego), natomiast widmo Stokes'a, które niesie ze sobą informacje o próbce, jest bardzo słabe. Dlatego przy badaniach ramanowskich bardzo ważną jest eliminacja światła rozproszonego elastycznie (Rayleighowsko) przez zastosowanie odpowiednich filtrów optycznych lub spektrometrów wielosiatkowych.

Światło rozproszone na próbce po odfiltrowaniu jest kierowane do spektrometru, najczęściej wyposażonego w detektor CCD (*Charge Coupled Device*). Spektrometr

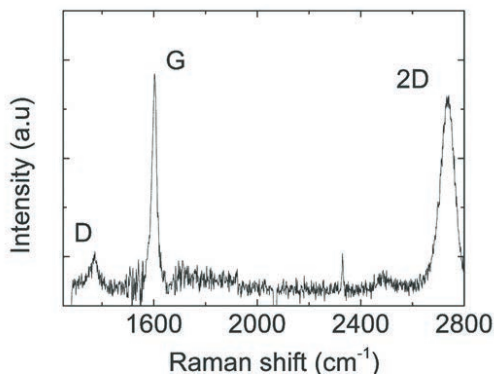
rejestruje więc widmo światła rozproszonego na próbce. W spektroskopii ramanowskiej widma przedstawia się w funkcji *Raman shift* czyli „przesunięcia Ramana” określonego jako różnica częstotliwości światła rozproszonego a światła pobudzającego próbkę, często wyrażaną również jako różnica liczb falowych:

$$\sum v_m = \sum v_o - v_R = \sum \frac{c}{\lambda_0} - \frac{c}{\lambda_R}$$

$$\text{Rammanshift (cm}^{-1}\text{)} = \sum \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_R}$$

2.2. Widma struktur węglowych

W przypadku struktur węglowych spektroskopia ramanowska pozwala na określenie liczby warstw, stopnia naprężeń wewnętrznych, koncentracji nośników, a także rodzaju ułożenia warstw węglowych na sobie.



Rys. 1. Widmo ramanowskie grafenu.
Fig. 1. Raman spectrum of graphene.

W typowym widmie ramanowskim grafenu wychodowanego na SiC(001) (Rys. 1) można zaobserwować trzy podstawowe pasma: D, G i 2D których przesunięcie ramanowskie dla długości fali lasera 532 nm wynosi odpowiednio 1350 cm⁻¹, 1580 cm⁻¹ i 2680 cm⁻¹ [11 - 12]. Analizując parametry tych pasm, takie jak intensywność, szerokość połowkowa (SP) oraz średnią wartość przesunięcia ramanowskiego, można wiele powiedzieć o wyhodowanej warstwie węglowej [12]. Szczegółowy opis powstawania poszczególnych pasm został zaprezentowany w pracy [12].

Pasma G powstaje w wyniku rozproszenia fotonu na fononie optycznym *iTO-In plane Transverse Optical* (drżania zachodzące w płaszczyźnie grafenu, poprzeczne) o znikomym wektorze falowym i energii ~ 1600 cm⁻¹.

Pasma D i D' powstają w wyniku rozproszenia fotonu odpowiednio na fononach optycznych *iTO* z okolicy punktu K strefy Brillouin'a oraz *iLO-In plane Longitudinal Optical* (drżania w płaszczyźnie grafenu, podłużne) z okolicy punktu Γ strefy Brillouin'a. Aby zatem spełnić zasadę zachowania pędu konieczny jest udział w procesie defektów, które przejmują ten nadmiarowy pęd.

Zatem elektron, po rozproszeniu na fononach *iTO*

i *iLO* zderza się elastycznie z defektem, czego skutkiem jest redukcja nadmiarowego pędu.

Zatem analiza intensywności pasm D i D' pozwala określić poziom zdefektowania warstwy węglowej.

Pasma 2D powstaje podobnie jak D- przez rozpraszanie fotonu na fononach *iTO* z punktu K strefy Brillouin'a. Jednak w tym wypadku nadmiarowy pęd elektronu jest redukowany przez rozproszenie na fononie *iTO* o przeciwnym wektorze falowym.

2.3. Spektrometr ramanowski Horiba

W klasycznym komercyjnym spektrometrze ramanowskim stosowany jest układ wstecznego rozpraszania opisany w poprzednich rozdziałach. Dodatkowo stosowany jest konfokalny układ optyczny, co umożliwia zmniejszenie plamki na próbce do połowy długości fali światła lasera pobudzającego próbkę.

Ponadto profesjonalne systemy pomiarowe posiadają zwykle opcję *focus track* - jest to tryb pomiaru, w którym układ sam znajduje optymalną odległość między próbką a obiektywem. Dzięki tej opcji można mapować próbki o powierzchni chropowatej.

2.4. Spektrometr firmy Renishaw

Wyposażenie spektrometru Renishaw inVia Raman Microscope:

Lasery: HeCd 325 nm, HeNe 633 nm, Nd: YAG 532 nm, Nd: YAG 1064 nm;

Obiektywy: X10; X20; x50; x100 VIS; X20; x50 VIS LWD; X40 NIR; X50 UV

gdzie oznaczenie LWD oznacza obiektyw o długiej ogniskowej - rzędu 5mm.

Siatki dyfrakcyjne: 600 gr/mm NIR; 1800 gr/mm VIS; 3600 gr/mm UV.

Specyfiką spektrometru Renishaw jest moduł pomiarowy *streamline*. Jest to unikalna technologia umożliwiająca pomiary dużych powierzchni w krótkim czasie. Polega ona na odpowiedniej deformacji wiązki pomiarowej oraz wykorzystaniu całej powierzchni kamery CCD rejestrującej sygnał. Wadą tego typu pomiarów jest fakt że konieczna jest płaska powierzchnia, aby plamka lasera nie uległa rozogniskowaniu.

Ponadto zakupiony model spektrometru Renishaw wyposażony jest w bardzo czułą kamerę Andor Newton CCD, która umożliwia ona pomiar grafenu już przy dwóch sekundach, co znacząco skraca czas badań.

3. Metodyka badań grafenu

Celem badań ramanowskich jest ustalenie liczby warstw węglowych, poziomu naprężeń i koncentracji nośników a także rozrzut wszystkich wymienionych parametrów. Aby tego dokonać należy szczegółowo przeanalizować parametry pasm węglowych D, G i 2D takie jak pole pod krzywą, szerokość połówkowa i przesunięcie ramanowskie tych pasm.

Równie istotne jest ustalenie przestrzeni pomiaru. Badania w jednym punkcie należą do rzadkości i stosuje się je wyłącznie w celu detekcji węgla w konkretnym punkcie na próbce. Znacznie częściej stosuje się zaawansowane metody badań grafenu, mapy w makroskali, mapy w mikroskali, mapy liniowe oraz analizę statystyczną - głównie sporządzanie histogramów.

3.1. Analiza widm ramanowskich grafenu

Podstawowym zagadnieniem w analizie widm ramanowskich jest określenie liczby warstw węglowych wyhodowanych na różnych podłożach. Jedną z metod pozwalających odpowiedzieć na to pytanie jest badanie szerokości połówkowej pasma 2D oraz stosunku intensywności pasm G i 2D [15]. Dla grafenu otrzymywanego metodą mechanicznego odklejania szerokość połówkowa (SP) pasma 2D wynosi $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$, natomiast stosunek intensywności pasma 2D do G wynosi 4 : 1. W przypadku większej liczby warstw pasmo 2D ulega poszerzeniu, natomiast stosunek intensywności pasma 2D do G jest mniejszy od 1 [15]. Zatem badając SP 2D oraz stosunek intensywności pasma 2D do G można jednoznacznie określić czy badana warstwa węglowa jest pojedyncza.

W przypadku grafenu hodowanego na SiC sytuacja jest bardziej skomplikowana. Dla widma grafenu wyhodowanego na SiC po stronie krzemowej [13 - 14] widać duże podobieństwo dla grafenu uzyskiwanego metodą mechanicznego odklejania [13], jednak są też obecne różnice. Intensywność pasma 2D w tym przypadku jest zbliżona do intensywności pasma G i SP pasma 2D jest większa niż dla grafenu otrzymywanego metodą mechanicznego odrywania. W przypadku grafenu wyhodowanego po stronie węglowej 4H-SiC(000-1) lub 6H-SiC(000-1) widmo dwóch, a nawet dziesięciu warstw węglowych może być bardzo zbliżone do widma pojedynczej warstwy węglowej [16]. Z tego względu określenie liczby warstw węglowych hodowanych na SiC jest bardzo trudne, a czasem niemożliwe.

W pomiarach ramanowskich grafenu hodowanego na miedzi parametry pasm są zbliżone do grafenu uzyskiwanego metodą mechanicznego odrywania [13]. Szerokość połówkowa pasma 2D zmienia się między 27 cm^{-1} a 40 cm^{-1} , a stosunek intensywności pasma 2D do G zmienia się między 4 a 1 [15]. Zatem podobnie jak dla grafenu hodowanego na SiC należy zachować ostrożność

w określaniu wyhodowanej liczby warstw węglowych techniką spektroskopii ramanowskiej.

Badając przesunięcie ramanowskie pasma 2D można ocenić stopień naprężeń w grafenie [18]. Pasma 2D ulega przesunięciu w stronę wyższych liczb falowych w miarę rosnących naprężeń ściskających i przesuwa się w stronę niższych liczb falowych w miarę rosnących naprężeń rozciągających.

Przesunięcie ramanowskie pasma G, podobnie jak 2D, zwiększa się w miarę rosnących naprężeń ściskających. Jednocześnie, jeśli naprężenia mają charakter osiowy pasmo ulega również rozszczepieniu. Dzieje się tak, ponieważ jest ono efektem złożenia z dwóch wzajemnie prostopadłych drgań normalnych G^+ i G^- [19]. Wskutek rosnących naprężeń osiowych przesunięcie ramanowskie jednego z pasm rośnie z naprężeniami bardziej niż drugie.

Oprócz naprężeń na przesunięcie ramanowskie pasma G wpływa również poziom koncentracji nośników w grafenie [19]. Dla małych koncentracji nośników, pasmo G jest szerokie ($12 - 15 \text{ cm}^{-1}$), a jego przesunięcie ramanowskie przyjmuje najniższe wartości ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$). Ze zwiększającą się koncentracją (zarówno elektronów jak i dziur) szerokość pasma G ulega zmniejszeniu do $\sim 5 \text{ cm}^{-1}$, natomiast jego przesunięcie ramanowskie rośnie.

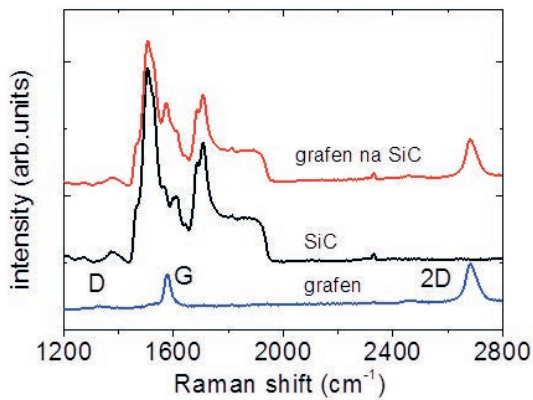
Jak już wspomniano pasmo D powstaje przy udziale defektów. Zatem jest ono najsilniejsze tam, gdzie jest defektów najwięcej. Jednak intensywność pasma D zależy również od innych czynników - morfologii powierzchni i liczby warstw węglowych. Najczęściej do określenia stopnia zdefektowania grafenu używa się stosunku intensywności pasma D do G [20].

3.2. Grafen hodowany na SiC

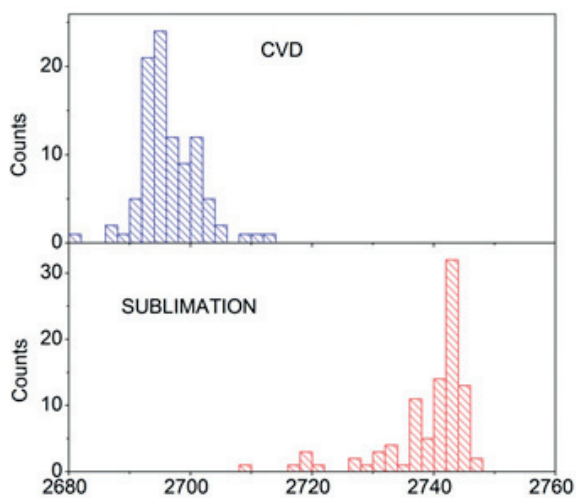
Podstawowym problemem przy analizie widm ramanowskich dla grafenu hodowanego na SiC jest obecność tła pochodzącego od podłoża SiC (Rys. 2 - czerwona krzywa). Tło jest w tym samym obszarze spektralnym, co pasma G i D. Stąd bez usunięcia tła nie jest możliwa ich poprawna analiza.

Procedura odejmowania tła jest więc kluczowa. Jeśli poprawnie od widma grafenu na SiC (czerwona krzywa) odejmie się tło (czarna krzywa) uzyska się widmo samego grafenu (niebieska krzywa). Poprawne odjęcie tła oznacza dobranie odpowiednich proporcji odejmowanego tła dla każdego widma grafenu na SiC tak, aby widmo SiC było całkowicie niewidoczne.

Jedną z zaawansowanych metod badania grafenu na SiC jest sporządzanie histogramów. Aby zbadać rozkład danego parametru na całej próbce stosuje się mapę z krokiem rzędu $100 \mu\text{m}$. Obliczając przesunięcie ramanowskie pasma 2D dla każdego z badanych punktów można sporządzić histogram dla całej powierzchni danej próbki. Przykładowy histogram przedstawiony na Rys. 3 został sporządzony na podstawie mapy wykonanej przy użyciu lasera Nd:YAG 532 nm, obiektywu o powiększeniu 100,



Rys. 2. Rysunek obrazujący odejmowanie tła.
Fig. 2. Graph presenting the subtraction of the substrate in the Raman spectrum of graphene on SiC.



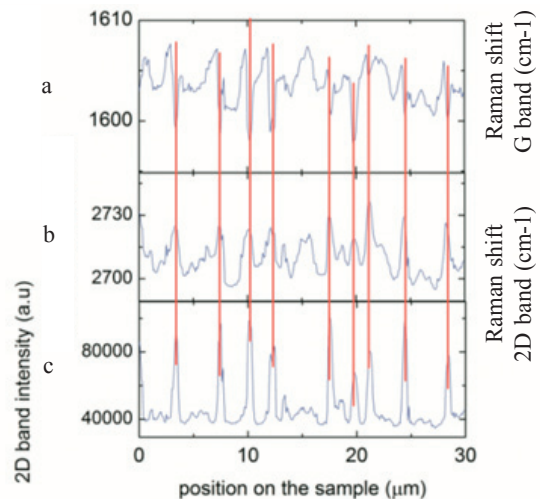
Rys. 3. Histogram pozycji pasma 2D dla próbki sublimowanej i CVD.
Fig. 3. Histogram of the 2D band position for CVD and sublimated samples.

całkowita moc lasera na próbce nie przekraczała 1 mW.

Dla próbki hodowanej techniką osadzania (CVD) pasmo 2D ma wyraźnie niższe przesunięcie ramanowskie niż dla próbki hodowanej techniką sublimacji, co wskazuje na obecność wyższych naprężeń w próbce sublimowanej względem próbki CVD

Inną techniką jest pomiar w mikro-skali. W tym wypadku odstęp pomiędzy badanymi punktami jest mniejszy niż wielkość plamki. Dla grafenu na SiC po stronie krzemowej na powierzchni są obecne tak zwane tarasy i krawędzie stopni. Tarasy mają długość 2 - 8 μm , natomiast krawędzie poniżej 1 μm . Zatem aby móc zbadać dynamikę zmian parametrów grafenu w tej sytuacji należy użyć plamki o rozmiarach mniejszych niż mikron.

Na Rys. 4 przedstawiono mikro mapę, sporządzoną przy użyciu lasera 532 nm, obiektywu o aperturze 0,9 z krokiem 0,1 μm . Dzięki konfokalnemu układowi, w który wyposażony był spektrometr ramanowski efektywna wielkość plamki użytej na próbce wynosiła około 300 nm. Pozwoliło to wykazać ogromną dynamikę zmian

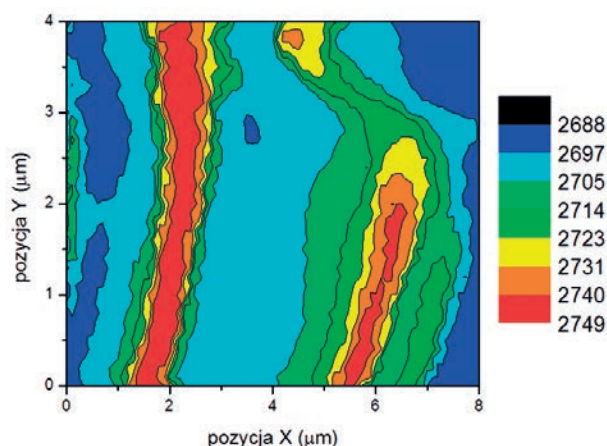


Rys. 4. Wykres zmian przesunięcia ramanowskiego (a) pasm G i (b) 2D oraz (c) intensywności pasma 2D [21].

Fig. 4. a) Linear map of the (a) G band, (b) 2D band Raman shift and (c) 2D band intensity [21].

przesunięcia ramanowskiego pasma 2D i G oraz intensywności pasma 2D w funkcji położenia na próbce (Rys. 4). Liniami czerwonymi oznaczono miejsca, w których pomiar był wykonywany na krawędziach, pozostały obszar odpowiada tarasom. Intensywność pasma 2D (dolny rysunek) jest największa na krawędziach, na tarasach natomiast jest mniejsza. Oznacza to, że na krawędziach jest grubsza warstwa węglowa niż na tarasach. Przesunięcie ramanowskie pasma 2D (rysunek środkowy) jest również skorelowane z morfologią próbki- na tarasach przesunięcie ramanowskie 2D jest mniejsze, a na krawędziach i w ich pobliżu przesunięcie ramanowskie 2D jest większe. Oznacza to, że naprężenia w grafenie są największe na krawędziach, natomiast na tarasach grafen jest bardziej jednorodny i zrelaksowany. Przesunięcie ramanowskie pasma G (rysunek górny) na tarasach zmienia się podobnie jak przesunięcie ramanowskie pasma 2D, co można tłumaczyć wpływem naprężeń. Natomiast na krawędziach przesunięcie ramanowskie pasma G gwałtownie maleje. Efekt ten można tłumaczyć zmniejszeniem koncentracji nośników w tych obszarach [21].

Analiza mikro-map pokazuje lokalne zachowanie parametrów grafenu, które bardzo często jest związane z morfologią próbki. Przykładowa mapa przesunięcia ramanowskiego pasma 2D wykonana przy użyciu obiektywu $\times 100$, o aperturze numerycznej 0,9 i lasera 532 nm została pokazana na Rys. 5. Obszary czerwone odpowiadają miejscom, gdzie przesunięcie ramanowskie pasma 2D jest najwyższe, natomiast niebieskie gdzie przesunięcie ramanowskie pasma 2D jest najniższe. Obszary o wyższym przesunięciu ramanowskim pasma 2D znajdują się w miejscu krawędzi atomowych podłoża SiC, natomiast obszary o niższym przesunięciu ramanowskim to miejsca tarasów. Widać zatem, że na tarasach przesunięcie ramanowskie pasma 2D jest istotnie niższe niż na krawędziach, co oznacza, że są tam znacznie mniejsze naprężenia.



Rys. 5. Mapa przesunięcia ramanowskiego 2D na obszarze 8 x 4 μm .
Fig. 5. Map of the 2D band Raman shift over an 8 x 4 μm area.

3.3. CVD na metalach

W widmie ramanowskim grafenu hodowanego na miedzi widoczne są pasma węglowe 2D i G oraz silne tło, prawdopodobnie pochodzące od luminescencji podłoża. Luminescencja pochodząca od miedzi [22] powoduje trudności w analizie parametrów pasm 2D i G oraz uniemożliwia analizę pasma D.

Jednak analiza parametrów pasm 2D i G jest możliwa, dzięki czemu można scharakteryzować próbkę pod kątem jednorodności i naprężeń. Niestety analiza liczby wyhodowanych warstw węglowych jest trudna - parametry widm ramanowskich są odległe od prezentowanych w literaturze [17] i nie jest jasne, w jaki sposób interpretować te różnice.

Przy mapowaniu grafenu na metalach zawsze należy używać funkcji *focustrack*, ze względu na wysoką chropowatość powierzchni metali.

3.4. Grafen przenoszony z metali

Dla grafenu przeniesionego z metali na podłoża niemetaliczne najistotniejsza jest analiza ciągłości warstwy węglowej, liczby warstw oraz ich jakości. Obecność grafenu można stwierdzić analizując widma ramanowskie kilku punktów pomiarowych, natomiast ciągłość warstwy można zbadać wykonując pomiary w mikro-skali punkt przy punkcie. Rozmiar plamki szacowany jest na 300 nm, zatem pomiary należy robić z nieco mniejszym krokiem - ~ 250 nm na przestrzeni $\sim 3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$. W ten sposób można zmierzyć dość duży obszar próbki, a jednocześnie nie jest możliwe ominięcie potencjalnych nieciągłości w grafenie.

Dla próbek grafenu przeniesionego na podłoża niemetaliczne można użyć trybu pomiarowego *streamline*, dzięki czemu można otrzymać duże mapy w znacznie krótszym czasie, niż dla pomiarów punktowych.

3.5. Grafen otrzymywany metodami chemicznymi

Dla grafenu otrzymywanego przez redukcję grup tlenowych najważniejsze jest określenie stopnia redukcji tych grup. Można to badać przez analizę pasm D i G – ich wzajemna intensywność jest odzwierciedleniem stopnia redukcji [20].

Drugim zagadnieniem jest badanie wielkości płatów grafenu - tę informację można otrzymać badając wzajemną intensywność pasm D i G.

4. Podsumowanie

Dzięki spektroskopii ramanowskiej można bezinwazyjnie scharakteryzować próbki grafenowe hodowane w różny sposób. Jednak w zależności od używanego podłoża należy wybrać odpowiednią technikę pomiarową i sposób analizowania pasm ramanowskich.

Spektrometr Renishaw InVia Raman Microscope umożliwi szybkie badanie struktur węglowych przy użyciu bardzo czułej kamery Andor Newton oraz wykorzystaniu trybu pomiarowego *streamline*.

Literatura:

- [1] Geim A. K., Novoselov K. S.: *Nat. Mater.*, 2007, 183
- [2] Wallace P. R.: *Phys. Rev.* 1947, 71, 622
- [3] Lee D. S., Riedl C., Krauss B., von Klitzing K., Starke U., and Smet J. H.: *Nano Letters*, 2008, 8, 4320
- [4] Lei Liao, Yung-Chen Lin, Mingqiang Bao, Rui Cheng, Jingwei Bai, Yuan Liu, Yongquan Qu, Kang L. Wang, Yu Huang, Xiangfeng Duan, *Nature*, 2010, 467, 305
- [5] Kuzmenko A. B., van Heumen E., Carbone F., van der Marel D.: *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 100, 117401
- [6] Bai J., Zhong X., Jiang S., Huang Y. and Duan X.: *Nature Nanotechnology*, 2010, 5, 190
- [7] Strupinski W., Grodecki K., Wyszomlelek A., Stepniewski R., Szkopek T., Gaskell P. E., Grüneis A., Haberer D., Bozek R., Krupka J., and Baranowski J. M.: *Nano Lett.*, 2011, 11 (4)
- [8] Poh H. L., Senek F., Ambrosi A., Zhao G., Sofer Z., Pumera M.: *Nanoscale*, 2012, 4, 3515
- [9] Marcano D. C., Kosynkin D. V., Berlin J. M., Sinitskii A., Sun Z., Slesarev A., Alemany L. B., Lu W., Tour J. M.: *Nano*, 2010, 4, 4806
- [10] Liu C., Hu G., Gao H.: *J. Supercrit. Fluids*, 2012, 63, 99
- [11] McCreery R. L.: *Raman spectroscopy for chemical analysis*, John Wiley & Sons, Chichester, West Sussex, 2001
- [12] Malard L. M., Pimenta M. A., Dresselhaus G., Dres-

- selhaus M. S.: *Phys. Rep.*, 2009, 473, 51
- [13] Ferrari A. C., Meyer J. C., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri F., Piscanec S., Jiang D., Novoselov K. S., Roth S., Geim A. K.: *Phys. Rev. Lett.* 97, 187401
- [14] Ni Z. H., Chen W., Fan X. F., Kuo J. L., Yu T., Wee A. T. S., Shen Z. X.: *Phys. Rev.*, 2008, B 77, 115416
- [15] Faugeras C., Nerrière A., Potemski M., Mahmood A., Dujardin E., Berger C., de Heer W. A.: *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92, 011914
- [16] Hass J., Varchon F., Millán-Otoya J. E., Sprinkle M., Sharma N., de Heer W. A., Berger C., First P. N., Magaud L., Conrad E. H.: *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 100, 125504
- [17] Gao L., Guest J. R., Guisinger N. P.: *Nano letters*, 2010, 10, 3512
- [18] Mohiuddin T. M. G., Lombardo A., Nair R. R., Bonetti A., Savini G., Jalil R., Bonini N., Basko D. M., Galiotis C., Marzari N., Novoselov K. S., Geim A. K., Ferrari A. C., *Phys. Rev. B*, 2009, 79, 205433
- [19] Yan J., Zhang Y. B., Kim P., Pinczuk A., *Phys. Rev. Lett.*, 2007, 98, 166802
- [20] Pimenta M. A., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., Cancado L. G., Jorio A., Saito R.: *Chem. Phys.* 2007, 9, 1276
- [21] Grodecki K., Bozek R., Strupinski W., Wyszomolek A., Stepniewski R., Baranowski J. M.: *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 100, 261604
- [22] Mooradian A., *Phys Rev Lett*, 1969, 5, 185